

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-306424

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.CI.

C22C 23/00

(21)Application number : 04-111407

(71)Applicant : YOSHIDA KOGYO KK <YKK>

(22)Date of filing : 30.04.1992

(72)Inventor : KANEKO JUNICHI
TAKEDA HIDEKI

(54) HIGH STRENGTH MAGNESIUM-BASE ALLOY AND ITS LAMINATED AND SOLIDIFIED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high strength magnesium-base alloy having high hardness and high toughness by specifying a composition consisting of Mg, X(Zn, etc.), and Ln (Y, etc.) and uniformly dispersing Mg-Ln type intermetallic compounds into a fine crystalline structure.

CONSTITUTION: In the Mg-base alloy represented by a general formula MgbalXaLn_b (where X means Zn, Ni, and Cu, Ln means Y, La, Ce, and Mn, 1≤a≤10 atomic %, and 1≤b≤20%) and having a fine crystalline structure, intermetallic compounds of Mg-Ln type alone are dispersed by 10-50vol.% in an Mg matrix of H.C.P. in the above structure. At this time, it is preferable to regulate the grain sizes of the Mg matrix and the intermetallic compounds to ≤5μm respectively. By this method, the Mg-base alloy having high hardness, high toughness, and high strength can be obtained. This alloy has superior workability, and a laminated and solidified material of high strength Mg-base alloy capable of maintaining superior properties by means of secondary working can be easily obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2807374

[Date of registration] 24.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 24.07.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2807374号

(45)発行日 平成10年(1998)10月8日

(24)登録日 平成10年(1998)7月24日

(51) Int.Cl.⁶
C 22 C 23/00

識別記号

F I
C 22 C 23/00

(21)出願番号 特願平4-111407
 (22)出願日 平成4年(1992)4月30日
 (65)公開番号 特開平5-306424
 (43)公開日 平成5年(1993)11月19日
 審査請求日 平成8年(1996)4月23日

(73)特許権者 000006828
 ワイケイケイ株式会社
 東京都千代田区神田和泉町1番地
 (72)発明者 金子 純一
 東京都江東区白河4-9-14-306
 (72)発明者 竹田 英樹
 神奈川県川崎市多摩区音北浦2-25-14
 (74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開 平3-47941 (JP, A)
 特開 平5-70880 (JP, A)(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)
 C22C 23/00 - 23/06

(54)【発明の名称】 高強度マグネシウム基合金およびその集成固化材

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式: $Mg_{bal} X_a L_n b$ (ただし、XはZn, Ni, Cuから選ばれる少なくとも一種の元素、LnはY, La, Ce, Mm {ミッショメタル}から選ばれる少なくとも一種の元素、a, bは原子パーセントで、 $1 \leq a \leq 10$ 、 $1 \leq b \leq 20$) で示される微細結晶質組織からなるマグネシウム基合金において、上記微細結晶質組織がH. C. P. のMgマトリックスにMg-Ln系のみの金属間化合物が体積率で10~50%均一に分散していることを特徴とする高強度マグネシウム基合金。

【請求項2】 Mg-Ln系の金属間化合物が、少なくともMg₁₇Ce₂, Mg₁₂Ce₁, Mg₁₂La₁, Mg₁₇La₂, Mg₁₇Y₃, Mg₅Y₂である請求項1記載の高強度マグネシウム基合金。

2

【請求項3】 一般式: $Mg_{bal} X_a L_n b$ (ただし、XはZn, Ni, Cuから選ばれる少なくとも一種の元素、LnはY, La, Ce, Mmから選ばれる少なくとも一種の元素、a, bは原子パーセントで、 $1 \leq a \leq 10$ 、 $1 \leq b \leq 20$) で示される微細結晶質組織からなるマグネシウム基合金において、上記微細結晶質組織がH. C. P. のMgマトリックスにMg-Ln系のみの金属間化合物が体積率で10~50%均一に分散している材料を集成固化してなることを特徴とする高強度マグネシウム基合金集成固化材。

【請求項4】 Mgマトリックスの粒径および金属間化合物の平均粒子の大きさが5 μm以下である請求項3記載の高強度マグネシウム基合金集成固化材。

【請求項5】 Mg-Ln系の金属間化合物が少なくともMg₁₇Ce₂, Mg₁₂Ce₁, Mg₁₂La₁, Mg₁₇La₂

a_2 、 $Mg_{17}Y_3$ 、 Mg_5Y_2 である請求項3又は4記載の高強度マグネシウム基合金集成固化材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、急冷凝固法によって得られる高強度で延性を有するマグネシウム基合金および急冷凝固法によって得られた材料を集成固化してなるマグネシウム基合金集成固化材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のマグネシウム基合金には、 $Mg - Al$ 系、 $Mg - Al - Zn$ 系、 $Mg - Th - Zn$ 系、 $Mg - Th - Zn - Zr$ 系、 $Mg - Zn - Zr$ 系、 $Mg - Zn - Zr - RE$ （希土類元素）系等の成分系の合金が知られており、その材料特性に応じて軽量構造部材として広範囲の用途に供されている。また、急冷凝固法によって得られる材料としては、特開平3-47941号公報記載の合金が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記各種系の従来のマグネシウム基合金は、一般に硬度および強度が低いのが現状であり、また上記特開平3-47941号公報に示される合金は、硬度、引張り強度においては優れているものの、高い韌性が要求される材料としては、改善の余地を残している。さらに特開平3-47941号公報に示される合金は、これを液体急冷法によって粉末又は薄帯として得、これらを原料として種々加工して最終製品を得る場合、すなわち一次加工のみで製品とする場合については、硬度および強度においても、優れているが、該粉末又は薄片を原料として固化材を形成し、さらにこれを加工する場合、すなわち二次加工する場合には、その加工性および加工後の材料の優れた特性の維持の点において改善の余地を残している。

【0004】そこで、本発明は上記に鑑み、高硬度、高強度を有し、高い韌性が要求される材料として有用なマグネシウム基合金を、また、二次加工（押出、鍛造、切削等）を施すに際し、その加工が容易に行え、かつ加工後においても原料が有している優れた特性を維持できる特定の組成によるアルミニウム基合金集成固化材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1発明は、一般式： $Mg_{bal} X_a L_n b$ （ただし、Xは Zn 、 Ni 、 Cu から選ばれる少なくとも一種の元素、 L_n は Y 、 La 、 Ce 、 Mm から選ばれる少なくとも一種の元素、a、bは原子パーセントで、 $1 \leq a \leq 10$ 、 $1 \leq b \leq 20$ ）で示される微細結晶質組織からなるマグネシウム基合金において、上記微細結晶質組織がH. C. P. の Mg マトリックスに $Mg - L_n$ 系のみの金属間化合物が体積率で $10 \sim 50\%$ 均一に分散していることを特徴とする高強度マグネシウム基合金である。

【0006】本発明の第2発明は、一般式： $Mg_{bal} X_a L_n b$ （ただし、Xは Zn 、 Ni 、 Cu から選ばれる少なくとも一種の元素、 L_n は Y 、 La 、 Ce 、 Mm から選ばれる少なくとも一種の元素、a、bは原子パーセントで、 $1 \leq a \leq 10$ 、 $1 \leq b \leq 20$ ）で示される微細結晶質組織からなるマグネシウム基合金において、上記微細結晶質組織がH. C. P. の Mg マトリックスに $Mg - L_n$ 系のみの金属間化合物が体積率で $10 \sim 50\%$ 均一に分散している材料を集成固化してなることを特徴とする高強度マグネシウム基合金集成固化材である。

【0007】また、 $Mg - L_n$ 系の金属間化合物として、具体的には、 $Mg_{17}Ce_2$ 、 $Mg_{12}Ce_1$ 、 $Mg_{12}La_1$ 、 $Mg_{17}La_2$ 、 $Mg_{17}Y_3$ 、 Mg_5Y_2 などが例示できる。

【0008】これらの金属間化合物は、H. C. P. の Mg マトリックス中に、体積率で $10 \sim 50\%$ 分布しているもので、これは 10% 未満の場合、室温強度が十分でなく、 50% を越えた場合、室温における延性が劣るため、得られた材料の加工が十分に行なえないという問題が生ずるためである。さらに、これらの金属間化合物は、H. C. P. の Mg マトリックス中に、体積率で $15 \sim 40\%$ であることが好ましい。

【0009】上記において、 Mg マトリックスに均一に分散される金属間化合物としては、 $Mg - L_n$ 系金属間化合物が機械的特性の向上および韌性の点で有用であり、 $Mg - X$ 系金属間化合物が析出した場合、得られた材料が脆くなるため、合金組織は、 Mg マトリックス中に $Mg - L_n$ 系の金属間化合物のみを析出させなければならない。

【0010】上記本発明のマグネシウム基合金において、aを $1 \sim 10\text{ at\%}$ 、bを $1 \sim 20\text{ at\%}$ の範囲にそれぞれ限定したのは、固溶限を超えた過飽和固溶体を形成するため、および液体急冷法等を利用した工業的な急冷手段で微細結晶質からなる合金を得るためにある。

【0011】さらに重要な理由として上記範囲にすることによって、H. C. P. の Mg が析出し、この微細なH. C. P. の Mg に対して、さらに微細な少なくとも Mg と L_n とが生成する金属間化合物が析出し、これが均一微細に分散するためである。上記H. C. P. の Mg マトリックスに少なくとも Mg と L_n とからなる金属間化合物を均一微細に分散することにより、 Mg マトリックスの強化が行え、合金の強度を飛躍的に向上させることができる。なお、上記aが 10 at\% または/およびbが 20 at\% を越える量で非晶質相を少なくとも含むものが得られ、これを特定の温度で加熱することにより、相を分解することができるが、この条件のものを加熱分解により作製した場合、H. C. P. の Mg と同時にしくはこれより優先的に金属間化合物が析出し、また Mg と X とからなる金属間化合物が析出しやすい傾向があり、韌性が低下する。また、上記aの量が 10 at\%

を越えるまたは／およびbの量が20at%を越える合金の場合で、冷却速度を小さくすることによっても上記のものと類似したものが得られるが、冷却状態で固溶体相にならないとともに化合物粒子の分散したものしか得られないため、韌性の低いものしか得られない。

【0012】X元素は、Zn、Ni、Cuから選ばれる少なくとも一種の元素で、これらの元素はMgに固溶強化し、機械的特性の改善をする効果を奏する。

【0013】Ln元素は、Y、La、Ce、Mmから選ばれる少なくとも一種の元素で、これらの元素は、マグネシウム元素と安定または準安定な金属間化合物を形成し、マグネシウムマトリックス(α相)中に均一微細に分散させ、合金の硬度と強度とを著しく向上させ、高温における微細結晶質の粗大化を抑制し耐熱性を付与する。特に本発明の合金で、機械的特性の改善を行えるMg-Ln系の金属間化合物を形成できる。また、Mg-Ln系の金属間化合物の体積率を10～50%と特定することにより、優れた延性を付与することができる。

【0014】本発明のマグネシウム基合金は、上記組成を有する合金の溶湯を液体急冷法で急冷凝固することにより得ることができる。この液体急冷法とは、溶融した合金を急速に冷却させる方法をいい、例えば単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法などが特に有効であり、これらの方法では $10^2\sim 10^8\text{K/s ec}$ 程度の冷却速度が得られる。この単ロール法、双ロール法等により薄帯材料を製造するには、ノズル孔を通して約300～10000rpmの範囲の一定速度で回転している直径30～300mmの例えれば銅あるいは鋼製のロールに溶湯を噴出する。これにより幅が約1～300mmで厚さが約5～500μmの各種薄帯材料を容易に得ることができる。また、回転液中紡糸法により細線材料を製造するには、ノズル孔を通じ、アルゴンガス背圧にて、約50～500rpmで回転するドラム内に遠心力により保持された深さ約1～10cmの溶液冷媒層中に溶湯を噴出して、細線材料を容易に得ることができる。この際のノズルからの噴出溶湯と冷媒面とのなす角度は、約60～90度、噴出溶湯と溶液冷媒面の相対速度比は約0.7～0.9であることが好ましい。

【0015】なお、上記方法によらずスパッタリング法によって薄膜を、また高圧ガス噴霧法などの噴霧ロール法及び上述の薄帯等を粉碎することにより、急冷粉末を得ることができる。

【0016】本発明の合金は前述の単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法、スパッタリング法、噴霧ロール法、メカニカルアロイング法、メカニカルグライディング法等により得ることができる。又、必要に応じて適当な製造条件を選ぶことにより平均結晶粒径、金属間化合物の平均粒子の大きさおよび金属間化合物の体積率を制御できる。

【0017】さらに、組成によっては非晶質組織を得る

ことができるが、この非晶質組織は加熱すると特定の温度以上で結晶質に分解する。この非晶質組織の加熱分解によっても本発明合金を得ることができ、その際、加熱条件を選ぶことによって、上述の粒径および体積率を制御できる。

【0018】本発明のマグネシウム基合金集成固化材の製造方法は、又、上記一般式で示される組成の材料を溶融して急冷凝固させ、得られた粉末又は薄片を集成して通常の塑性加工手段により加圧成形固化することを特徴とする方法である。この場合、原材料となる粉末又は薄片は、非晶質、過飽和固溶体又は上記に示すような平均結晶粒径5μm以下で金属間化合物の平均粒子の大きさが5μm以下の微細結晶質又はこれらの混相であることが必要である。非晶質材の場合は集成時に50℃～400℃に加熱することによって上記条件の微細結晶質又は混相とすることができます。

【0019】上記通常の塑性加工技術とは広義のもので、加圧成形や粉末冶金技術も包含する。

【0020】本発明のマグネシウム基合金集成固化材において、Mgマトリックス平均結晶粒径を5μm以下に限定するのは、5μmを越える場合、強度が急激に低下し、高強度のものが得られなくなるためであり、高強度の固化材を得るためにには5μm以下が必要であるためである。また金属間化合物の平均粒子の大きさを5μm以下に限定したのは、平均粒子の大きさが5μmを超えた場合、分散粒子が大きくなり過ぎて、強度の維持ができないになるとともに強化要素として働くなくなるためである。さらに、金属間化合物の平均粒子の大きさは1μm以下が望ましい。

【0021】本発明のマグネシウム基合金集成固化材は、適当な製造条件を選ぶことにより、平均結晶粒径、金属間化合物の平均粒子径および金属間化合物の分散状態を制御できるが、強度を重視する場合、平均結晶粒径および金属間化合物の平均粒子径を小さく制御し、延性を重視する場合、Mgマトリックス中に析出する金属間化合物の量を制御することによって種々の目的にあったものを得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0023】実施例1

噴霧ロール装置により表1に示す成分組成を有するマグネシウム基合金粉末を作製する。作製されたマグネシウム基合金粉末を金属カプセルに充填後、真空ホットプレスにより温度200～450℃で脱ガスを行いながら押し出し用のビレットを作製する。このビレットを押出機にて200～550℃(好ましくは250～400℃)の温度で押し出しを行なった。

【0024】上記製造条件により表1の左欄に示す組成(原子%)を有する18種の固化材(押出材)を得た。

【0025】上記の製造条件により得られた各試料（押出材；固化材）について、表1右欄に示す機械的特性（引張強度、硬度、伸び）を調べた。硬度（Hv）は、25g荷重の微小ビックカース硬度計による測定値（DPN）である。なお、表1中には、主な析出した金属間化

合物相及びその体積率は、TEM観察の結果を明記した。

【0026】

【表1】

	組成 at%			化合物相	化合物の体積率 (%)	引張強度 σ _t (MPa)	硬度 Hv (DPN)	伸び ε _t (%)
	Mg	X元素	Ln元素					
本実験例1 残	Cu=5	Mn=1		Mg ₁₇ Ce ₂ , Mg ₁₂ Ce ₁ Mg ₁₂ La ₁ , Mg ₁₇ La ₂	12	412	85	7.5
〃 2	Cu=1	Mn=5		"	22	578	112	5.6
〃 3	Cu=10	Mn=5		"	25	530	118	4.3
〃 4	Cu=2	Mn=10		"	30	545	113	5.3
〃 5	Cu=10	Mn=10		"	33	530	120	4.0
〃 6	Cu=2	Mn=20		"	46	521	127	4.8
〃 7	Zn=5	Mn=1		"	11	403	79	7.9
〃 8	Zn=1	Mn=5		"	17	534	103	5.8
〃 9	Zn=10	Mn=5		"	21	548	112	5.0
〃 10	Zn=2	Mn=10		"	29	555	113	6.1
〃 11	Zn=10	Mn=10		"	40	545	124	4.8
〃 12	Zn=2	Mn=20		"	48	497	131	4.2
〃 13	Ni=5	Mn=1		"	10	448	95	7.8
〃 14	Ni=1	Mn=5		"	15	598	118	6.7
〃 15	Ni=10	Mn=5		"	15	581	121	4.8
〃 16	Ni=2	Mn=10		"	32	557	118	5.3
〃 17	Ni=5	Mn=10		"	35	532	123	4.7
〃 18	Ni=1	Mn=20		"	45	485	134	4.1

【0027】表1に示す通り、いずれの試料も硬度Hv (DPN) は79以上、引張強度は403 (MPa) 以上、伸びは、4.1 (%) 以上と優れた特性を示す。

【0028】実施例2

上記実施例1と同様にして、Mg_{bal} Zn₂Ce_xの押出材（固化材）を作製し、MgCe系金属間化合物（Mg₁₇Ce₂、Mg₁₂Ce₁）の体積率と引張強度および伸びとの関係について調べた。

【0029】この結果を図1に示す。

【0030】なお、上記金属間化合物の体積率は、得られた固化材をTEMによる画像解析の手法を用いて測定を行なった。また上記試料により析出した金属間化合物

は、主にMg₁₇Ce₂、Mg₁₂Ce₁などであった。

【0031】図1より引張強度は金属間化合物が体積率で15%まで急激に増加し、40%を越えると（急激に）減少することが分かり、伸びは、金属間化合物の増加とともに徐々に減少し、55%にて、最低限一般的な加工の際に必要な伸び2%より低下することが分かる。なお、体積率30%の合金組成はMg₈₈Zn₂Ce₁₀であった。

【0032】実施例3

上記実施例1と同様にして、Mg_{bal}Cu₅La_xの押出材（固化材）を作製し、MgLa系金属間化合物の（Mg₁₇La₂、Mg₁₂La₁）の体積率と引張強度および伸

びとの関係について調べた。

【0033】この結果を図2に示す。

【0034】図2より、引張強度は金属間化合物が体積率で15%まで急激に増加し、40%を越えると急激に減少することが分かり、伸びは金属間化合物の増加にともない除々に減少し、55%にて最低限一般的な加工の際に必要な伸び2%より低下することが分かる（なお、体積率35%の合金組成はMg₈₅Cu₅La₁₀であった）。

【0035】実施例4

上記実施例1と同様にして、Mg_{bal}Ni₄Y_xの押出材（固化材）を作製し、Mg-Y系金属間化合物（Mg₁₇Y₃、Mg₅Y₂）の体積率と引張強度および伸びとの関係について調べた。

【0036】この結果を図3に示す。

【0037】図3より引張強度は金属間化合物が体積率で約15%まで急激に増加し、約40%を越えると急激に減少することが分かり、伸びは、金属間化合物の増加にともない除々に減少し、約40%を越えると急激に低下していることが分かる。また、最低限一般的な加工の際に必要な伸び2%は、体積率55%以下にて得られていることが分かる。なお体積率33%の合金組成はMg

86Ni₄Y₁₀であった。

【0038】さらに、実施例1～4の試料をTEM観察した結果、上記試料は平均結晶粒径5μm以下のマグネシウムまたはマグネシウムの過飽和固溶体のマトリックスであり、かつマトリックス元素とLn元素が生成する種々の金属間化合物からなる粒子が前記マトリックス中に均一に分布し、この金属間化合物の平均粒子の大きさが5μm以下であった。

【0039】

【発明の効果】以上のように本発明のマグネシウム基合金は、高硬度、高強度を有し、かつ高い韌性が要求される材料として有用である。

【0040】また、本発明のマグネシウム基合金集成固化材は、二次加工（押出し、鍛造、切削等）、を施すに際し、その加工が容易に行え、かつ加工後においても急速凝固法により製造された原料が有している優れた特性を維持することができる。

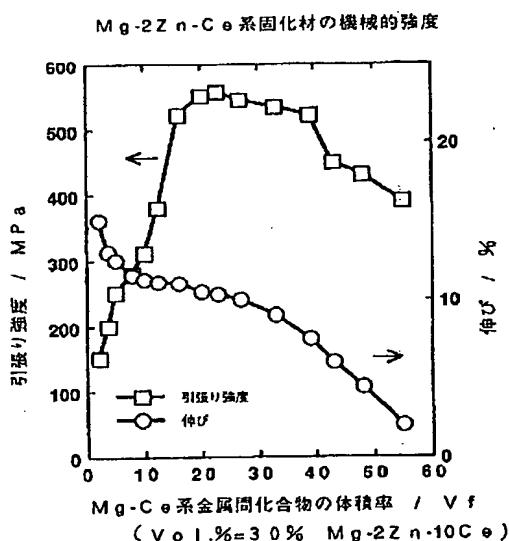
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の試験結果を示すグラフである。

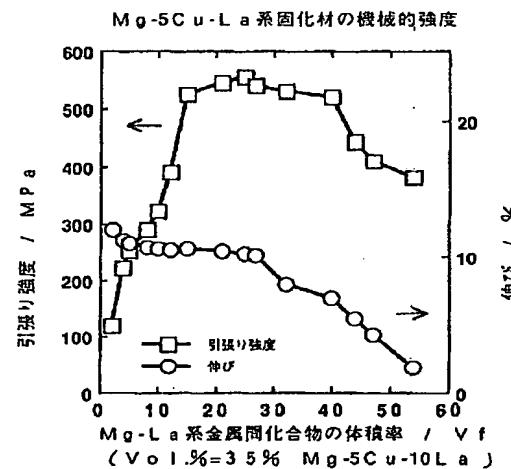
【図2】実施例3の試験結果を示すグラフである。

【図3】実施例4の試験結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

